



ÖSTERREICHISCHES  
PATENTAMT

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>: A61K 007/42

A61K 007/13

⑨ AT PATENTSCHRIFT

⑩ Nr. 364 711

⑦ Patentinhaber: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER  
HAFTUNG  
DARMSTADT, BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

⑤ Gegenstand: KOSMETISCHE MITTEL ZUR BRÄUNUNG DER HAUT UND  
ZUR FÄRBUNG VON HAAREN

⑥ Zusatz zu Patent Nr.

⑥ Ausscheidung aus:

②① Angemeldet am: 1978 05 19, 3674/78

②③ Ausstellungspriorität:

③③③① Unionspriorität: BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND  
2722725

(DE) 1977 05 20  
BEANSPRUCHT

④② Beginn der Patentdauer: 1981 04 15

Längste mögliche Dauer:

④⑤ Ausgegeben am: 1981 11 10

⑦② Erfinder:

BEST AVAILABLE COPY

⑥① Abhängigkeit:

⑤⑤ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

DE-OS 2602037 GB-PS 1307096

AT 364711

Die Erfindung betrifft neue kosmetische Mittel zur Bräunung der Haut und zur Färbung von Haaren, die durch einen Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin

$R^1$  -CH(OR<sup>7</sup>)-, 1,3-Dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl oder 1,3-Dioxan-2-yl;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

$R^6$  Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen

bedeuten als wirksamen Bestandteil und gegebenenfalls durch einen zusätzlichen Gehalt an Dihydroxyaceton gekennzeichnet sind.

Es besteht ein Bedürfnis nach Stoffen und kosmetischen Zubereitungen, welche eine Braunfärbung der menschlichen Haut bewirken, ohne daß diese mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden muß. Alle Hautbräunungen, welche durch Strahlungsenergie bewirkt werden, sind mit entzündlichen Vorgängen im Gewebe verknüpft. Durch Verwendung geeigneter Lichtschutzfilter gelingt es zwar diese entzündlichen Prozesse auf ein Minimum herabzudrücken, es bleibt aber dennoch eine Reizung der Haut erhalten, welche insbesondere zu Spätschäden führen kann.

Die Anwendung von Hautbräunungsmitteln soll die Einwirkung bräunender Lichtstrahlung überflüssig machen und der Haut die gewünschte Farbe verleihen. Bis jetzt hat sich als Hautbräunungsmittel nur Dihydroxyaceton durchgesetzt. Es ist allerdings mit Hilfe dieser Verbindung nur möglich, eine künstliche Gelbbraunpigmentierung hervorzurufen. Eine Rotbraunfärbung der Haut wäre z.B. für Personen mit an sich blasser Hautfarbe wünschenswert.

Auch wird bei Verwendung von Dihydroxyaceton als bräunungswirksamer Substanz die Hauttönung erst längere Zeit nach der Anwendung sichtbar, wodurch eine Kontrolle und Korrektur des erhaltenen Farbtons fast unmöglich wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, geeignete Stoffe bzw. kosmetische Mittel zu finden, welche eine künstliche Rotbraunfärbung der menschlichen Haut ermöglichen und bei deren Anwendung die Hauttönung bereits nach einer zur sorgfältigen und gleichmäßigen Applikation ausreichenden Zeitspanne sichtbar wird.

Es ist bekannt, daß Mucondialdehyd in verdünnter wässriger Lösung Eiweißstoffe und insbesondere auch Haut sehr echt und intensiv schokoladenbraun färbt (Fischer, Löwenberg, Chem. Ber. 66, 665 [1933]). Dennoch konnten bisher weder Mucondialdehyd noch seine rein wässrigen Lösungen als Hautbräunungsmittel verwendet werden, da der die Bräunung bewirkende chemische Prozeß sehr schnell abläuft und so zu einer fleckigen bzw. streifigen Färbung führt. Die vom Verbraucher gewünschte gleichmäßige Hautfärbung konnte nicht erzielt werden. Darüber hinaus läßt sich Mucondialdehyd in eine Reihe von kosmetischen Trägermitteln nur schwer einarbeiten.

Ferner werden in der GB-PS Nr.1.307.096 weitere Dialdehyde mit nur 4 C-Atomen in der Hauptkohlenstoffkette, wie gegebenenfalls substituierte Bernsteinsäuredialdehyde, oder einfach ungesättigte Verbindungen, wie Maleinsäuredialdehyd, als bräunungswirksame Substanzen beschrieben.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel (I) eine gleichmäßige Rotbraunfärbung der menschlichen Haut ermöglichen.

Darüber hinaus ermöglicht die gleichzeitige Anwendung der Verbindungen der Formel (I) mit Dihydroxyaceton die Erzielung von unterschiedlichen Farbabstufungen zwischen Gelbbraun und Rotbraun, da Dihydroxyaceton, wie bereits erwähnt, eine Gelbbraunfärbung der Haut bewirkt und überraschenderweise die Gegenwart von Verbindungen der Formel (I) einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion von Dihydroxyaceton mit der Haut ausübt. Der erzielte Farbton ist abhängig von den relativen Konzentrationen an Verbindungen der Formel (I) und Dihydroxyaceton.

Gegenstand der Erfindung sind daher kosmetische Mittel zur Bräunung der Haut und zur Färbung von Haaren, die durch einen Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) als wirksamen Bestandteil und in der Kosmetik üblichen Träger- und/oder Zusatzstoffen gekennzeichnet sind.

Es wurde auch gefunden, daß Mittel enthaltend eine Verbindung der Formel (I) und Dihydroxyaceton zur Bräunung der Haut und zur Färbung von Haaren besonders geeignet sind. Gegen-

stand der Erfindung sind daher auch kosmetische Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel (I) und an Dihydroxyaceton.

In einer Verbindung der Formel (I) bedeutet  $R^1$  insbesondere Diäthoxymethyl. Weiterhin bedeutet  $R^1$  auch Dimethoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl. Wenn  $R^1$  Alkyl mit 3 bis 8 C-Atomen bedeutet, so ist ein unverzweigter Alkylrest mit 3 bis 8, insbesondere mit 3 oder 4 C-Atomen, wie Propyl oder Butyl bevorzugt; daneben kann  $R^1$  aber auch verzweigtes Alkyl mit 3 bis 8, insbesondere mit 3 oder 4 C-Atomen bedeuten, beispielsweise Isopropyl oder sek. Butyl. Darüber hinaus seien noch folgende Alkylreste  $R^1$  genannt: Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isopentyl und Isohexyl.

Die Reste  $R^2$  bis  $R^4$  sind vorzugsweise gleich und bedeuten insbesondere Wasserstoff. Wenn einer der Reste  $R^2$  bis  $R^4$  ungleich Wasserstoff ist, so sind vorzugsweise jeweils die Reste  $R^2$  und  $R^3$  bzw.  $R^3$  und  $R^4$  gleich.

Bevorzugt sind solche kosmetischen Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten, in denen mindestens eines der Symbole  $R^1$  bis  $R^4$  eine der vorstehend differenziert genannten Bedeutungen hat und insbesondere eine der vorstehend als bevorzugt angegebenen Bedeutungen besitzt. Einige in diesen bevorzugten kosmetischen Mitteln enthaltenen Gruppen von Verbindungen können durch die nachstehenden Teilformeln (Ia) bis (II) gekennzeichnet werden, die sonst der Formel (I) entsprechen und in denen die nicht näher bezeichneten Symbole die bei der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, worin jedoch

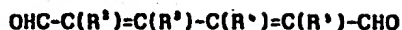
- 20 in (Ia)  $R^1$  = Dimethoxymethyl, Diäthoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl;
- in (Ib)  $R^1$  = Dimethoxymethyl, Diäthoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und  $R^2 = R^3 = H$ ;
- 25 in (Ic)  $R^1$  = Dimethoxymethyl, Diäthoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und  $R^2 = R^3 = H$ ;
- in (Id)  $R^1$  = Dimethoxymethyl, Diäthoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und  $R^2 = R^3 = CH_3$ ;
- in (Ie)  $R^1$  = Dimethoxymethyl, Diäthoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und  $R^2 = R^3 = CH_3$ ;
- 30 in (If)  $R^1$  = Dimethoxymethyl, Diäthoxymethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl oder 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl und  $R^2 = R^3 = R^4 = H$ ;
- in (Ig)  $R^1$  = Diäthoxymethyl;
- in (Ih)  $R^1$  = Diäthoxymethyl und  $R^2 = R^3 = H$ ;
- in (Ii)  $R^1$  = Diäthoxymethyl und  $R^2 = R^3 = H$ ;
- 35 in (Ij)  $R^1$  = Diäthoxymethyl und  $R^2 = R^3 = CH_3$ ;
- in (Ik)  $R^1$  = Diäthoxymethyl und  $R^2 = R^3 = CH_3$ ;
- in (II)  $R^1$  = Diäthoxymethyl und  $R^2 = R^3 = R^4 = H$ .

Bevorzugt sind nach dieser Erfindung auch solche kosmetischen Mittel, die neben einer Verbindung der Formel (I), in der mindestens eines der Symbole  $R^1$  bis  $R^4$  eine der vorstehend differenziert genannten Bedeutungen hat und insbesondere eine der vorstehend als bevorzugt angegebenen Bedeutungen besitzt, einen zusätzlichen Gehalt an Dihydroxyaceton enthalten.

Die Verbindung 1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,4-hexadien wird bereits als Zwischenprodukt bei Fischer, Löwenberg, Chem. Ber. 66, 665 (1933) beschrieben, jedoch gab es bisher keinerlei Hinweise auf die Wirksamkeit dieser Verbindung als Bräunungsmittel.

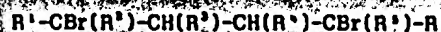
Die neuen Verbindungen der Formel (I) können nach an sich bekannten und beispielsweise für das Tetraäthylacetal des Mucondialdehyd beschriebenen Methoden hergestellt werden. Bei den nachstehend beschriebenen chemischen Verfahren zur Herstellung von Ausgangsverbindungen, aber auch der Verbindungen der Formel (I), handelt es sich um ein Analogieverfahren, welche unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, wie sie in der Literatur (z.B. in 50 Standard-Werken der präparativen organischen Chemie wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag-Stuttgart) für analoge Reaktionen angegeben sind.

Die Verbindungen der Formel (I) sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man eine Verbindung der Formel



(II)

worin  $R^1$  bis  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem acetalisierenden Mittel umgesetzt oder daß man eine Verbindung der Formel



(III)

9 worin  $R^1$  bis  $R^5$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem dehydrobromierenden Mittel umgesetzt oder daß man eine Verbindung der Formel



(IV)

worin  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



(V)

10 worin  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  bedeutet und  $R^4$  die oben angegebene Bedeutung hat, umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt oder können leicht aus den Verbindungen der Formel (IV) durch Umsetzen mit einem Wittig-Reagenz  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{CH-CHO}$  erhalten werden.

Geeignete acetalisierende Mittel, mit denen die Verbindungen der Formel (II) zu den Verbindungen der Formel (I) umgesetzt werden können, sind beispielsweise Alkohole der Formel  $R^1\text{OH}$

15 sowie Äthylenglykol, Propylenglykol und Trimethylenglykol gegebenenfalls in Gegenwart von Ortho-ameisensäureestern der Formel



(VI)

worin  $R^{11}$  Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise organischen Säuren, vor allem organischen Carbon- oder Sulfonsäuren, wie Alkancarbonsäuren (z.B.

20 Ameisen-, Butter-, Palmitin- oder Stearinsäure) oder z.B. Benzol-, p-Toluol-,  $\alpha$ -Naphthyl- oder Camphersulfonsäure. Auch anorganische Oxyde wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$ , die gegebenenfalls partiell hydratisiert sein können, oder deren Gemische sind geeignete Katalysatoren.

Als Reaktionstemperaturen sind Raumtemperatur und schwach erhöhte Temperaturen bis etwa 45° bevorzugt. Darüber hinaus kommt als Temperaturintervall ein Bereich von etwa -10 bis +100°C  
25 in Frage. Das sich während der Reaktion bildende Wasser kann gegebenenfalls durch azeotrope Destillation entfernt werden. Dazu ist es erforderlich, dem Reaktionsgemisch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zuzufügen, beispielsweise Benzol oder Toluol.

Die Verbindungen der Formel (III) sind beispielsweise erhältlich durch Behandeln der Dialdehyde  $\text{OHC-CH(R}^2\text{)-CH(R}^3\text{)-CH(R}^4\text{)-CH(R}^5\text{)-CHO}$  mit Brom in einem der Lösungsmittel, beispielsweise  
30 Chloroform, bei Temperaturen zwischen etwa -20 und etwa -5°C und anschließender Behandlung des Reaktionsgemisches mit einem Alkohol  $R^{11}\text{OH}$  bei Raumtemperatur.

Die Verbindungen der Formel (III) werden durch Umsetzen mit einem dehydrobromierenden Mittel zu den gewünschten Verbindungen der Formel (I) umgewandelt. Als dehydrobromierende Mittel verwendet man vorzugsweise feste Alkalimetallhydroxyde, insbesondere Kaliumhydroxyd, aber auch  
35 tertiäre organische Basen, wie Chinolin. Die Dehydrobromierung erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, etwa zwischen 90 und 160°C; es ist besonders vorteilhaft, bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches und gegebenenfalls unter vermindertem Druck zu arbeiten.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt; bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind Glyoxal und Diacetyl.

40 Die Verbindungen der Formel (V) können in an sich bekannter Weise aus Triphenylphosphin und den Halogenacetalen  $R^1\text{-CHX-R}^2$  in Gegenwart einer starken Base, wie Natriumhydrid, hergestellt werden. Die Umsetzung einer Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel (V) erfolgt unter den für Wittig-Reaktionen bekannten Bedingungen.



Die Verbindungen der Formel (VI) sind größtenteils bekannt; neue Verbindungen der Formel (VI) können in Analogie zu den entsprechenden bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können aus den Verbindungen der Formel (I) durch Zusatz geeigneter in der Kosmetik gebräuchlicher Träger- und/oder Zusatzstoffe als fettende oder nicht fettende Cremes, Salben, flüssige Präparate (Lotions, Tinkturen oder Öle) oder auch als Gele hergestellt werden. Geeignete Träger- und/oder Zusatzstoffe sind beispielsweise: Kohlenwasserstoffe wie festes oder flüssiges Paraffin, Kristallöl, Ceresin, Ozokerit, Montanwachs; pflanzliche oder tierische Öle, Fette und Wachse, wie Oliven-, Erdnuß-, Sesam- oder Mandelöl, Kakaobutter, Bienen-, Erd- oder Carnaubawachs, Wollfett, Walrat; Fettsäuren und Fettsäureester, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Glycerinmono- oder -distearat, Glycerinmonooleat, Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Butylstearat; Alkohole, wie Äthyl-, Isopropyl-, Cetyl-, Stearyl-, Palmityl-, Hexyldodecylalkohol; mehrwertige Alkohole wie Glykol, Glycerin, Sorbit, die als Feuchthaltemittel dienen; Emulgatoren der Systeme Öl in Wasser und Wasser in Öl, wobei die handelsüblichen ionogenen oder nichtionogenen, kationen- oder anionenaktiven bzw. ampholytischen Emulgatoren in Frage kommen; Verdickungsmittel, wie Methyl-, Äthyl- oder Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäure, Tragant, Agar-Agar, Gelatine. Ferner können natürlich nach Bedarf oder nach Belieben noch weitere Zusatzstoffe wie Parfums, Konservierungsmittel, Hautpflegemittel oder physiologisch unbedenkliche Farbstoffe zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich einen oder mehrere UV-Absorber enthalten, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure-Natriumsalz, 3,4-Dimethylphenylglyoxylsäure-Natriumsalz, 4-Phenylbenzophenon, 4-Phenylbenzophenon-2'-carbonsäure-isooctylester, p-Methoxyzimtsäureester, 2-Phenyl-5-methylbenzoxazol, p-Dimethylaminobenzoessäureester, DL-Tolyldencampher oder DL-Benzylidencampher. Die Verbindungen der Formel (I) sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in wirksamen Konzentrationen enthalten.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel 0,03 bis 20,0 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I). Bevorzugt sind solche Mittel, die 0,1 bis 8,0 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die zwischen 0,2 und 4,5 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Wie bereits erläutert, sind auch Mittel Gegenstand der Erfindung, welche neben in der Kosmetik üblichen Träger- und/oder Zusatzstoffen und einer Verbindung der Formel (I) auch Dihydroxyaceton enthalten. Als geeignete Träger- und/oder Zusatzstoffe kommen auch hier die bereits vorstehend genannten Stoffe in Frage. Der Gesamtgehalt an reinen Wirkstoffen liegt bei diesen Mitteln, soweit sie zur Braunfärbung der Haut verwendet werden sollen, zwischen 0,1 und 30,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 15,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 1,0 und 12,5 Gew.-%. Dabei kann das Verhältnis zwischen Dihydroxyaceton und den Verbindungen der Formel (I) über einen weiten Bereich variieren. In der Regel beträgt der Anteil des Dihydroxyacetons bezogen auf die Gesamtmenge der bräunenden Wirkstoffe mindestens 40,0 Gew.-% und höchstens etwa 99,85 Gew.-%. Bevorzugt sind jene Mittel, in denen das Dihydroxyaceton (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der bräunenden Stoffe) 55,0 bis 99,5 Gew.-% und insbesondere 67,0 bis 96,2 Gew.-% ausmacht. Besonders vorteilhaft sind Mittel, in denen auf einen Gewichtsteil Dihydroxyaceton 0,03 bis 0,30, vorzugsweise 0,04 bis 0,20 Gew.-Teile an Verbindungen der Formel (I) kommen.

Während bei alleiniger Anwendung von Dihydroxyaceton der endgültige Farbton erst nach mehreren Stunden, oft erst am nächsten Tag erreicht wird, ist dies bei den erfindungsgemäßen Mitteln - enthaltend eine Verbindung der Formel (I) neben Dihydroxyaceton - überraschenderweise bereits nach kurzer Zeit, in der Regel innerhalb von etwa 30 min der Fall. Die Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) hat daher auf die der Gelbbraunfärbung der Haut durch Dihydroxyaceton zugrunde liegende Reaktion einen stark beschleunigenden Einfluß.

Es ist besonders zweckmäßig bei den Mitteln enthaltend eine Verbindung der Formel (I) neben Dihydroxyaceton durch Zugabe geeigneter Puffersubstanzen einen  $p_H$ -Wert von etwa 2 bis 7, insbesondere von zirka 5 bis 6 einzustellen. Als Puffersubstanzen kommen in Frage: Säuren, bevorzugt organische Säuren im Gemisch mit ihren korrespondierenden Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen. Als Alkalimetallsalze verwendet man zweckmäßigerweise die Natriumsalze; als Ammoniumsalze solche, die sich von in der Kosmetik üblichen, vorzugsweise sekundären oder tertiären Aminen ableiten.

beispielsweise von Diäthylamin, Triäthanolamin, Bis(2-hydroxypropyl)amin, Diäthanolamin oder Morpholin und auch von Ammoniak. Bevorzugte organische Säuren sind Hydroxycarbonsäuren (Fruchtsäuren) wie Zuckersäuren, Weinsäure, Zitronensäure oder Milchsäure; aber auch andere, vor allem aliphatische Säuren wie Essigsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure und auch Chlorwasserstoffsäure.

Die vorstehend beschriebenen kosmetischen Mittel können, wie bereits erwähnt, auch zur Braunfärbung des Haares verwendet werden. Sie können dann die Wirkstoffe in bedeutend höheren Konzentrationen enthalten als für die Hautfärbung angegeben wurde. Haarfärbemittel nach dieser Erfindung enthalten z.B. zwischen etwa 2,0 und 98,0 Gew.-% in der Regel zwischen etwa 3,0 und 60,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 5,0 und 15,0 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I).

Mittel, die mindestens eine Verbindung der Formel (I) und Dihydroxyaceton enthalten, haben, wenn sie zur Haarfärbung verwendet werden sollen, ähnliche Zusammensetzungen, wie dies vorstehend für die Haarfärbemittel enthaltende Verbindungen der Formel (I) angegeben wurde. Dabei beziehen sich allerdings die genannten Gew.-% auf die Gesamtmenge der färbenden Stoffe. Im Gegensatz zu den Hautfärbemitteln übertrifft aber hier der Anteil der Verbindungen der Formel (I) in der Regel den Anteil des Dihydroxyacetons. So können beispielsweise auf 1 Gew.-Teil Dihydroxyaceton bis zu 99 Gew.-Teile an Verbindungen der Formel (I) kommen.

Besonders wertvoll sind auch solche Gemische, die neben einem relativ hohen Gehalt an Verbindungen der Formel (I) einen Stabilisator und ein Trägermittel enthalten, die sie in einfacher Weise durch Verdünnung und/oder Einarbeitung weiterer kosmetischer Stoffe in die vom Verbraucher gewünschte kosmetische Zubereitung übergeführt werden können. Diese stabilisierten Wirkstoffkonzentrate enthalten bis zu etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 60,0 Gew.-% und insbesondere 5,0 bis 20,0 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) neben 0,01 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1,0 bis 3,0 Gew.-% an Stabilisator. Als Stabilisatoren sind tertiäre Amine geeignet, vorzugsweise solche, die mindestens eine längere Kohlenstoffkette mit mehr als 4 und bis zu 22 und insgesamt mehr als 5 C-Atomen enthalten wie Dimethyldecylamin, Diäthyldecylamin, Dimethylaurylamin, Dimethylmyristylamin, Dimethylcetylamin, Diäthylcetylamin und Dimethylstearylamin. Als Trägermittel, welche man zur Ergänzung auf 100 Gew.-% zufügt, sind trockene kosmetische Trägerstoffe geeignet, vor allem Triglyceride, deren Fettsäurereste insbesondere 8 bis 12 C-Atome besitzen, flüssige Fettsäureester aliphatischer Alkohole und Paraffinöle.

In den folgenden Beispielen 1 bis 3 wird die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) beschrieben:

#### Beispiel 1:

a) Man rührt 100 g 2,5-Diformyl-2,4-hexadien, 1 g Ammoniumnitrat, 192 g Triäthoxymethan und 200 ml trockenes Äthanol 48 h bei 20°C, neutralisiert mit  $\alpha$ -Picolin, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nach destillativer Reinigung des Rückstands 1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,5-dimethyl-2,4-hexadien, Kp. = 135 bis 139°C/0,2 torr.

b) Das Ausgangsprodukt ist wie folgt erhältlich: Man rührt 70,4 g trimeres Glyoxal-Dihydrat, 636 g (1-Formyläthyliden)-triphenyl-phosphoran und 1,8 l trockenes Dimethylformamid 4 h unter Stickstoff bei 80°C, destilliert das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand mit 1,2-Dichloräthan, destilliert das 1,2-Dichloräthan ab, löst den Rückstand in Toluol, filtriert und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels 2,5-Diformyl-2,4-hexadien als Rückstand, der sofort weiterbearbeitet werden kann.

Beispiel 2: Man löst 114 g Adipindialdehyd in 600 ml Chloroform bei -10°C, versetzt mit 342 g Brom gelöst in 500 ml Chloroform, rührt anschließend bei 0°C bis zur Aufhellung, gibt 800 ml trockenes Methanol zu, rührt 12 h bei 20°C, versetzt mit überschüssiger Natronlauge, trennt die organische Phase ab, trocknet über  $K_2CO_3$ , destilliert das Lösungsmittel ab und kocht den Rückstand 30 min mit 80 g Natriumhydroxyd bei 130°C und 12 mm Hg in Methanol.

Nach destillativer Reinigung erhält man 1,1,6,6-Tetramethoxy-2,4-hexadien, Kp. = 102 bis 104/6 torr.

Beispiel 3: Man gibt zu einer Grignardlösung hergestellt aus 195 g Magnesiumspänen und 25 g 1,4-Dichlorbutan in 240 ml trockenen Tetrahydrofuran innerhalb von 4 h 483 g Dichlorbutan gelöst in 1,6 l Tetrahydrofuran, kocht noch 3 h, tauscht Tetrahydrofuran kontinuierlich gegen

Toluol aus, gibt bei einer Reaktionstemperatur von 100°C innerhalb von 2 h 1550 g Orthoameisensäuretributylester zu, versetzt nach einer weiteren Stunde die Suspension mit 5 l Wasser, trennt die organische Phase ab, destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand destillativ. Man versetzt ein Gemisch aus 740 g der bei 148 bis 152°C/5 torr siedenden Fraktion, 500 g Calciumcarbonat und 100 ml Dichloräthan bei -5°C innerhalb von 2 h mit 639 g Brom, rührt die orangefarbene Suspension eine weitere Stunde bei 20°C, gibt 200 ml Orthoameisensäuretributylester zu, rührt eine weitere Stunde, filtriert, wäscht das Filtrat mit 1 l 2%iger Natronlauge und anschließend mit Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab, gibt den Rückstand zu einer kochenden Mischung aus 2 l Butanol und 475 g Natriumhydroxyd, destilliert nach 2 h den größten Teil des Lösungsmittels ab, versetzt den Rückstand mit 1,5 l Wasser, extrahiert mit 1,5 l Cyclohexan, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nach destillativer Reinigung 1,1,6,6-Tetrabutyloxy-2,4-hexadien, Sdp. = 165 bis 172°C/0,06 torr.

In den folgenden Anwendungsbeispielen bedeutet DHA = Dihydroxyaceton und MAA = 1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,4-hexadien.

**Beispiel A: Wässrig alkoholische Lotion**

Konzentrat enthaltend 10 Gew.-% von MAA, 1 Gew.-% Cetyltrimethylamin und C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-gesättigte Fettsäuren - Triglyceride ad 100%

	3,0 g
Isopropylmyristat	2,0 g
Diisopropyladipat	3,0 g
Propandiol-(1,2)	5,0 g
DHA	2,0 g

Pufferlösung aus tri-Natriumcitrat und Citronensäure (zirka 0,01 molar) p<sub>H</sub>-Wert: 5,5

Wasser entsalzt	10 g
Parfüm	5 g
	q. s.

Propanol-(2) ad 100 g

Anwendung: Man trägt diese Mischung dünn und gleichmäßig, z.B. mittels eines Wattebaues auf die Haut auf. Nach zirka 30 min ist eine der natürlichen Brauntönung entsprechende Färbung entstanden.

**Beispiel B: Wässrig alkoholische Lotion**

10%iges Konzentrat von MAA wie Beispiel A	4 g
Isopropylmyristat	5 g
Walrat	0,5 g
Diisopropyladipat	10 g
Wasser, entsalzt	8 g
Parfüm	q. s.
Propanol-(2)	ad 100 g

Anwendung wie Beispiel A, weiterhin besteht die Möglichkeit den Farbton zu variieren indem man auf der Haut eine beliebige DHA-Creme mit dem Mittel kombiniert.

**Beispiel C: Wässrig öliges Gel**

Polysaccharid, strukturviskos (Xanthan Gum),	
2%iges wässriges Konzentrat	50 g
10%iges Konzentrat MAA wie Beispiel A	4 g
2-Octyldodecanol	2 g

	Polyoxyäthylen-Stearyläther (HLB-Wert zirka 17)	10 g
	Polyoxyäthylen-Stearat (HLB-Wert zirka 16)	10 g
	Bernsteinsäure (0,1 molar) zu zirka 50% mit Triäthanolamin neutralisiert	5 g
5	dekoratives anorganisches Perlglanzpigment	0,2 g
	4-Hydroxybenzoesäuremethylester, Na-Salz	0,3 g
	4-Hydroxybenzoesäurepropylester, Na-Salz	0,1 g
	Allantoin	0,2 g
	Vitamin A+D,+E wasserlöslich	0,3 g
10	Parfüm	q. s.
	Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Tenside werden unter leichter Erwärmung in Wasser gelöst und alle Zutaten, außer dem Xanthan Gum-Konzentrat in diese Lösung eingerührt. Diese Mischung wird dann in der gelartigen Polysaccharid-Dispersion homogen verteilt (Planetenrührwerk oder Knetter).

15 Anwendung wie Beispiel B.

Beispiel D: Bräunungs-, Lichtschutz- und Insektenabwehrcreme (Typ ö/w)

	a) 1,1,6,6-Tetrabutylloxy-2,4-hexadien	1,5 g
	Äthanol 95%ig	3,0 g
	dekoratives anorganisches Perlglanzpigment	2,0 g
20	Parfüm	q. s.
	b) Isopropylisostearat	3 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	3 g
	Isopropylmyristat	2 g
	Paraffinöl mittelviskos	10 g
25	Ceresinwachs	2 g
	Cetylalkohol zu zirka 10% sulfatiert	15 g
	p-Toluylden-Campher	2 g
	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	3 g
	Caprylsäurediäthylamid	5 g
30	4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,05 g
	c) 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, Triäthanol- ammoniumsalz 50%ig in Wasser	2 g
	Allantoin	0,2 g
	Pufferlösung wie Beispiel A	3 g
35	DHA	4 g
	Sorbitlösung 70%ig	3 g
	Propandiol-(1,2)	2 g
	4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,2 g
	Wasser, entsalzt	ad 100 g



Herstellung: Die Fettphase b) und die Wasserphase c) werden getrennt auf zirka 75°C erwärmt. Danach werden die heißen homogenen Mischungen unter Rühren vereinigt. Bei zirka 35°C werden in die noch fließfähige Emulsion die Zutaten aus a) eingerührt und anschließend die gesamte Creme in einer Dreiwalzen-Mühle homogenisiert. Anwendung: Diese Formulierung gewährt einen wirkungsvollen Lichtschutz bei gleichzeitiger Braunfärbung der Haut.

Beispiel E: Bräunungs- und Pflegecreme (Typ w/8)

	a) 10%iges Konzentrat von MAA wie Beispiel A	5 g
	dekoratives Perlglanzpigment	3 g
	Parfüm	q. s.
10	b) Glycerin- und Sorbitan-Fettsäureester (Mischung, HLB-Wert zirka 4,5)	5,4 g
	Fettsäureester gering äthoxyliert	6,6 g
	Paraffin flüssig	10 g
	Ceresinwachs	3 g
15	Bienenwachs	2 g
	Vitamin A+D <sub>3</sub> +E+Biotin in ölgiger Lösung	0,5 g
	Vitamin-B <sub>6</sub> -Trispalmitat	0,1 g
	C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> gesättigte Fettsäure-Triglyceride	10 g
20	C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> teilweise ungesättigte pflanzliche Triglyceride	2 g
	Isopropylmyristat	3 g
	4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,15 g
	DHA	2,5 g
	Allantoin	0,2 g
25	Calcium-D(+)-pantothenat	0,2 g
	Sorbitlösung 70%ig	3,5 g
	Glycerin	3 g
	4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,15 g
	Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Fettphase b) und Wasserphase c) werden getrennt auf zirka 70°C erwärmt und anschließend langsam c) in b) eingerührt. Die Substanzen aus Teil a) werden bei zirka 35°C eingerührt. Die noch fließfähige Creme gleicher Temperatur wird anschließend auf der Dreiwalzenmühle homogenisiert. Anwendung: Die Pflegecreme kann auch als Nachtcreme angewendet werden und erzeugt nach zirka 1 h eine natürliche Braunfärbung.

Beispiel F: Zweikomponenten-Bräunungsmittel zur individuellen Hauttönung  
I. Komponente (Fettgel):

	a) 10%iges Konzentrat von MAA wie Beispiel A	10 g
	anorganisches Perlglanzpigment	1 g
	Parfüm	q. s.
40	b) Stearinsäure Erg. B. 6	10 g
	Candelillawachs	3 g
	Rizinusöl, hydriert (fest)	3 g
	Calciumstearat, feinst gepulvert	0,5 g
	C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> gesättigte Fettsäure-Triglyceride	ad 100 g

Herstellung: Die Substanzen b) werden geschmolzen und gemischt und unter Rühren abgekühlt. Bei zirka 35°C werden die unter a) genannten Ingredienzien zugegeben, anschließend wird eventuell homogenisiert.

II. Komponente (Pflegecreme)

5	a) Walrat	3 g
	Bienenwachs	2 g
	Paraffin flüssig	12 g
	Ceresinwachs	3,5 g
	Cetylalkohol	2 g
10	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	5 g
	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> teilweise ungesättigte Fettsäuren-Triglyceride	3 g
	Glycerin- und Sorbitan-Fettsäureester	9 g
	Fettsäureester, gering äthoxyliert	6 g
15	Vitamin B <sub>6</sub> -Trisphosphat	0,2 g
	Vitamin A+D <sub>3</sub> +E+Biotin in öliger Lösung	0,5 g
	Cholesterin	1 g
	4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,2 g
	b) Glycerin	3 g
20	DHA	5 g
	Sorbit 70%ig	5 g
	Nicotinsäureamid	0,25 g
	Panthenol	0,25 g
	Magnesiumsulfat-7-hydrat	0,7 g
25	Guajazulen	0,05 g
	4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,15 g
	2 N Natriumcitratlösung	10 g
	2 N Natronlauge	7,5 g
	c) Parfüm	q. s.

30 Herstellung: Die geschmolzene auf zirka 70°C erwärmte Fettphase a) wird mit der etwa gleich warmen Wasserphase b) verrührt. Bei zirka 35°C wird parfümiert und anschließend homogenisiert (3-Walzenstuhl o.ähn.). Anwendung: Die Komponente I wird in einer Salbenschale (oder Mörser), in einem beliebigen Verhältnis, gemäß dem gewünschten Farbton, mit Komponente II gemischt und gleichmäßig auf die Haut verteilt. Die beiden Komponenten können auch hintereinander direkt auf  
35 den zu bräunenden Bereich appliziert werden.

Beispiel G: Bräunungsset

Komponente I (Fettgel):

	a) 10%iges Konzentrat von MAA wie Beispiel A	15 g
	Parfüm	q. s.
40	anorganisches Perlglanzpigment	1 g
	b) C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g

	Isopropylmyristat	10 g
	Isopropylstearat	10 g
	Carnaubawachs	5 g
	Cetylalkohol	10 g
5	Bienenwachs	5 g
	Rizinusöl, hydriert	10 g

Herstellung wie Komponente I aus Beispiel F

Komponente II (wässriges Gel):

	Polysaccharid, strukturviskos (2%iges Konzentrat)	50 g
10	Polyoxyäthylen (20)-Stearat	5 g
	Polyoxyäthylen (10)-Stearat	2,5 g
	Stearinsäure Erg. B6	0,3 g
	Propandiol-(1,2)	5 g
	Parfüm	q. s.
15	Perlglanzpigment, anorganisch	0,5 g
	Bernsteinsäure	4,5 g

Herstellung: Die Tenside, Stearinsäure, Propandiol und Bernsteinsäure werden unter Erwärmung in Wasser gelöst. Diese Mischung wird in das Polysaccharidgel, welches das Perlglanzpigment enthält, eingerührt. Zum Schluß wird parfümiert.

20 Komponente III. Eine beliebige DHA enthaltende Creme, beispielsweise bestehend aus

	a) C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	3 g
	Isopropylmyristat	2 g
	Paraffin, flüssig	12 g
	Paraffin, fest	2 g
25	Fettalkoholpolyglykoläther	8 g
	Parfüm	q. s.
	b) DHA	5 g
	Sorbit 70%	3 g
	Propandiol-(1,2)	2 g
30	Pufferlösung aus 1molarer tri-Natriumcitratlösung	7 g
	10%ige Citronensäure-Lösung	0,7 g

Man verrührt Komponente I mit bis zu gleichen Gewichtsanteilen der Komponente II und mischt nach kurzem Stehen mit einer beliebigen Menge der Komponente III. Man kann durch diese Kombination eine Creme, die den persönlichen Bedürfnissen entspricht, z.B. für einen Wochenbedarf herstellen, wobei jederzeit eine Korrektur der Zusammensetzung möglich ist.

Beispiel H: Bräunungsset mit flüssigen Komponenten

Komponente I: Hydrophiles Öl

	10%iges Konzentrat von MAA gemäß Beispiel A	60 g
	Polyoxyäthylensorbitanfettsäureester (HLB-Wert 8)	7 g
40	Isopropylisostearat	10 g

Isostearylpentanoat	10 g
C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g
Parfüm	q. s.

Herstellung: Die Komponenten können ohne Erwärmung gemischt werden.

Komponente II.

Polyoxyäthylensorbitanstearat	1,5 g
Stearylalkoholpolyglykoläther (HLB-Wert zirka 12)	5 g
Citronensäure	7,5 g
Wasser, entsalzt	ad 100 g

Herstellung: Die Substanzen unter leichtem Erwärmen in Wasser lösen.

Komponente III. Flüssige, gepufferte Emulsion

a) Paraffin, flüssig	15 g
C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	5 g
C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> teilweise ungesättigte Fettsäuren-Triglyceride	3 g
Cetylalkohol	2,75 g
Isopropylmyristat	3 g
Vitamin B <sub>6</sub> -Trispalmitat	0,1 g
Vitamin A+D <sub>3</sub> +E+Biotin in öliger Lösung	0,3 g
Sorbitanmonostearat	2 g
Polyoxyäthyl-Sorbitanmonostearat	3 g
4-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,05 g
b) Sorbit 70%ig	3 g
Glycerin	2 g
DHA	5 g
Allantoin	0,2 g
Panthenol	0,1 g
Nicotinsäureamid	0,1 g
Wasser, entsalzt	ad 100 g
4-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,2 g
tri-Natriumcitrat (1molare Lösung)	20 g
Citronensäure (10%ige Lösung)	2 g
c) Parfüm	2 g

Herstellung: Die Fettphase a) und die Wasserphase b) werden getrennt auf zirka 75°C erwärmt und a) in b) eingerührt, parfümiert (zirka 30 bis 40°C) und gegebenenfalls homogenisiert.

Anwendung: Ein Bräunungs-Set, enthaltend je 10 g der Komponenten I. und II. (z.B. in Tropfflaschen) und 100 g der Komponente III (z.B. in Spritzflasche) kann folgendermaßen angewendet werden: Man mischt beispielsweise 5 Tropfen von Komponente I und 5 Tropfen von Komponente II und gibt nach kurzer Zeit zirka 4 ml von Komponente III zu. Die entstandene Mischung kann mittels eines Wattebausches auf der Haut verteilt werden. Nach etwa 30 bis 60 min entsteht eine gleichmäßige natürlich anmutende Brauntönung der Haut.

**Beispiel I: Haarfärbemittel**

**Komponente I (Basismischung für flüssige Haarfarben)**

Dipropylenglycol	20 g
Ölsäure	30 g
Milchsäure	4 g
Propanol-(2)	10 g
Wasser, entsalzt	ad 100 g
Parfüm	q. s.
Laurylalkoholpolyglykoläther hochäthoxyliert	5 g

**Komponente II**

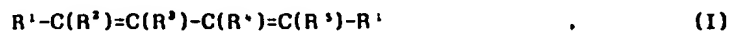
10%iges Konzentrat von MAA gemäß Beispiel A	40 g
Polyoxyäthylen Fettsäureester (HLB-Wert zirka 9)	10 g
C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> gesättigte Fettsäuren-Triglyceride	ad 100 g
Parfüm	q. s.

**Herstellung:** Beide Komponenten werden durch Mischung der Zutaten bei Raumtemperatur hergestellt.

**Anwendung:** Die Teile werden vor Anwendung etwa im Verhältnis 1:1 gemischt und auf den zu färbenden Haaren verteilt. Nach einer Wirkungsdauer von zirka 30 min entsteht je nach Grundton des Haares und angewandeter Färbemittelmenge ein Farbton zwischen hell kastanienbraun und tiefbraun mit rötlichem Schimmer. Das Haar erhält nach Shampooierung, Spülung und Trocknung bei hoher Elastizität (Sprungkraft) einen ausgezeichneten Glanz.

**P A T E N T A N S P R Ü C H E :**

1. Kosmetische Mittel zur Bräunung der Haut und zur Färbung von Haaren, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin

R<sup>1</sup> -CH(OR<sup>6</sup>), 1,3-Dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl oder 1,3-Dioxan-2-yl,

R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

R<sup>6</sup> Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen

bedeuten, als wirksamen Bestandteil.

2. Kosmetische Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Dihydroxyacetone.

3. Kosmetische Mittel nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1,1,6,6-Tetraäthoxy-2,4-hexadien als wirksamen Bestandteil.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**